

ペーパースラッジ (PS), PS 灰の有効利用に関する技術開発 Development on effective use of paper sludge and paper sludge ash

岩谷 隆文*

Takafumi Iwatani

北辻 政文**

Masafumi Kitatsuzi

吉野 修*

Osamu Yoshino

要 約

製紙工程で発生する廃棄物であるペーパースラッジ (PS) とペーパースラッジの減容化のため焼却したペーパースラッジ灰 (PS 灰) を建設資材として利用するための研究開発を行った。具体的には、PS は地中連続壁工法などの混和材として利用し、ソイルセメントの材料分離抵抗性などの品質向上への効果や長期安定性への影響について評価した。PS 灰は生石灰 (CaO) を約 50% 含有しているが、一方では土壌環境基準を超える重金属 (ふっ素 (F)) の溶出が認められる場合がある。そこで、PS 灰を地盤改良材として使用するために、エトリンサイト生成による「ふっ素 (F)」の不溶化手法を検討し、地盤改良材 (生石灰) の代替材として有効利用の可能性を検討した。

目 次

- § 1. はじめに
- § 2. PS のソイルセメント混和材としての適用性の検討
- § 3. PS 灰の地盤改良材としての適用性の検討
- § 4. まとめ

§ 1. はじめに

パルプ・紙・紙加工製造業の産業廃棄物の排出量は年間 3200 万 t であり、その量はわが国の廃棄物の総排出量の約 8.6% を占めている。そのパルプ・紙・紙加工製造業の排出量の約 70% はペーパースラッジ (以下、PS) と呼ばれる有機汚泥であり、それを減容化のために焼却処理したものがペーパースラッジ灰 (以下、PS 灰) である。この PS を再資源化することは、廃棄物の発生抑制に有効な手立てであり、その手法の確立が求められる。

本報では、PS の有効活用技術として、PS と PS 灰のそれぞれの活用技術について研究開発を行った。

§ 2. PS の混和材としての適用性の検討

PS の活用技術としては、地中連続壁工法に使用されるソイルセメントの混和材としての適用性を検討した。ま

ず、ソイルセメントに PS を混和材として添加することで、ソイルセメントの流動性、材料分離抵抗性、施工性といった混和材としての性能を検討した。次に、PS に含まれる有機質の腐敗がソイルセメントの品質に及ぼす経年的影響を評価した。

2-1 PS の基本物性

PS はパルプ製造過程で排出される微細な繊維、顔料および填料などを含んだものである。本研究で使用した PS の外観を写真-1 に、PS の基本物性を表-1 に示す。PS の外観は灰褐色であり、組成は含水率、有機質分および無機質分からなり、それぞれ 50.0、18.5 および 31.5% が含まれている。有機質分には、木材の構成成分である織



写真-1 PS の外観

* 技術研究所土木技術グループ

** 宮城大学

表一 PS の代表的な基本物性

項目		物性値
密度 (g/cm ³)		2.12
繊維長 (mm)		3.2
繊維径 (μm)		17
含水率 (%)		50.0
有機質成分 (%)	セルロース	4.7
	リグニン	4.3
	その他	9.5
無機質成分 (%)		31.5

維状のセルロースと、高分子のリグニンがそれぞれ5%前後含まれている。セルロースの繊維長は3.2 mm、直径が17 μmと微細である。また、後述するPS灰は、土壤環境基準を超過する重金属が含まれるケースがあるが、本研究で使用したPSは、すべての項目について基準値以下であり、環境へ与える負荷は極めて少ない材料である。

2-2 PSを用いたソイルセメントの物性

本研究では、ソイルセメント地中連続壁工法のソイルセメント用混和材としての適用性について要素試験により検討した。本節では、ソイルセメントのフレッシュ性状について、次節では、PSがソイルセメントの長期安定性(経年的劣化)についての評価結果を報告する。

(1) 配合条件

ソイルセメントのフレッシュ性状および長期安定性に使用したセメント系懸濁液(以下、セメントミルク)の配合を表一2に示す。配合設計では、標準性能¹⁾をもとにテーブルフロー値(以下、フロー値)が180±10 mmとなるようなW/Cを設定した。

表一2 セメントミルクの配合(改良土1 m³あたり)

試験ケース	セメントミルク (kg)					フレッシュ性状 (実施の有無)	長期安定性 (実施の有無)
	W/C	セメント	水	ペントナイト	PS		
PS0	90		252		0	○	○
PS5	61		169		5	○	-
PS10	61	280	167	10	10	○	○
PS15	61		165		15	○	○
PS20	61		163		20	○	-
PS10-C260	62		260		157	10	○

試験ケース PS0 は PS を添加しない基本配合とし、PS5 ~PS20 は PS 添加量を 5~20 kg 変化させ、PS10-C260 は PS 添加量を 10 kg とし、さらにセメント量を 260 kg に低減したものである。表に示すように、各配合でフロー値を合わせた場合、PS を添加することで W/C を低減することができる。

(2) 性状確認試験

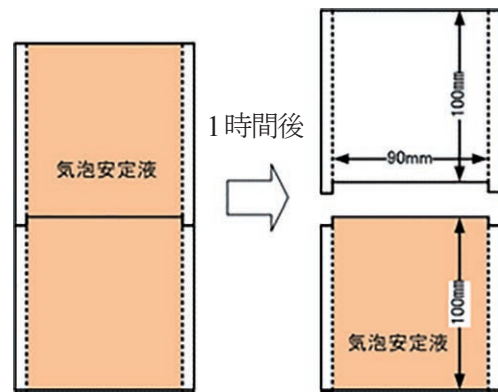
ソイルセメントのフレッシュ性状を確認するために行った試験を表一3に示す。テーブルフロー試験はソイル

セメントの流動性を確認し、密度比試験はソイルセメントの材料分離を確認する試験である。密度比試験は、気泡工法研究会²⁾で行われている試験である。研究会では、図一1に示すように、プラスチック円筒(内径90 mm、高さ100 mm)を使用し、容器内にソイルセメントを満たし、全体容器中のソイルセメント重量に対して、1時間経過後の下部容器中のソイルセメント重量が重量比(密度比)で1.02を超すと分離が急速に生じるとし、1.02を下回る配合で施工することとしている。

今回は、テーブルフロー試験と密度比試験を結果をもとに、ソイルセメントのフレッシュ性状について確認を行った。

表一3 ソイルセメントの性状確認試験

試験項目	基準値	規格
湿潤密度試験	-	-
テーブルフロー試験	180±10 mm	JIS R 5201-1997
密度比試験	1.02 以下	気泡工法研究会 ²⁾



図一1 密度比試験の概略図

(3) 試験結果

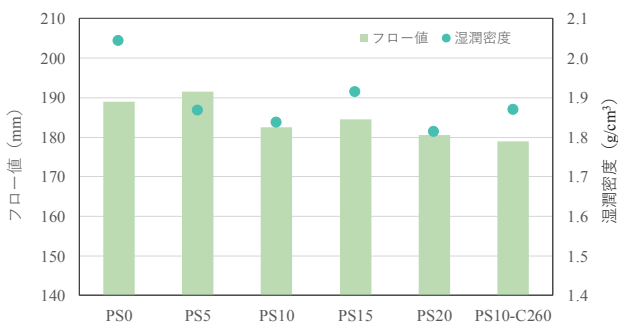
湿潤密度試験、テーブルフロー試験および密度比試験の結果を図一2、図一3に示す。

湿潤密度試験の結果から、PSを添加したソイルセメントは添加していない試験ケースに比べ、湿潤密度が低い結果となった。フロー値は、各配合とも本試験で設定した基準値180±10 mm程度となった。この結果から、今回の試験ケースでは、PSを添加することで、単位水量を約4割程度低減させても同等の流動性を確保できることが分かった。

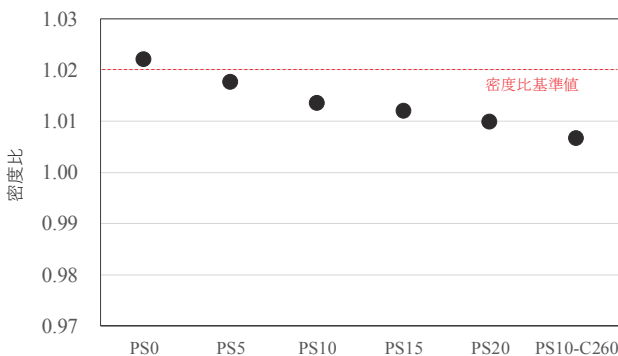
密度比試験の結果においても、PSを添加しないケースPS0の場合、密度比1.02を超過してした。これは、流動性を確保するためにW/Cを上げたため、材料分離抵抗性の低い配合となったことによると考えられる。一方、PSを添加したケースでは基準値を下回っており、PSを添加することで、ソイルセメントの材料分離抵抗性が向上した。

以上の結果は、PSに含まれているコンクリートの混和材・減水剤に使用されるリグニンが、PSを添加することで、ソイルセメント中に連行空気と呼ばれる微細な空気

を取り込み、さらに PS 繊維が絡まることでソイルセメントの流動性および材料分離抵抗性が向上したと推察される。



図一2 湿潤密度およびフロー試験の結果



図一3 密度比試験の結果

2-3 長期安定性の検討

ソイルセメント壁を仮設構造物と構築した場合においても、工事期間の数程度はソイルセメント壁としての機能を保持する必要がある。この場合、PSに含まれる繊維の有機質成分が工事期間中に腐敗などによりソイルセメント壁に悪影響を及ぼし、機能を保持できなくなることが懸念される。そこで、本研究ではPSを含むソイルセメントについて、3年間の養生期間中にソイルセメントとしての機能を保持できるかの確認を行っている。本報では、3年間の養生期間のうち、2年目までの結果について述べる。

(1) 試験条件

PSの長期安定性に使用する配合は、表一2のうち試験ケース PS0, PS10, PS15, PS10-C260 を用いた。各ケースの配合から直径φ50 mm×高さ 100 mm の供試体を作製し、試験に用いた。

長期安定性の検討のため、各供試体を室内温度 20℃、湿度 100% で養生した「標準養生」と土中に埋設する「土中養生」を行い (写真一2)、長期安定性の確認試験を行った。

(2) 長期安定性の確認試験

長期安定性の確認方法として、表一4 に示す試験を供試体作製から半年後、1年後、2年後について行った。一軸圧縮試験、透水試験の基準値は、室内試験法に則り¹⁾、一軸圧縮強さは設計基準値の2倍、透水係数は設計基準



写真一2 土中養生場所

表一4 長期安定性の確認試験

試験項目	基準値	規格
土の一軸圧縮試験	一軸圧縮強さ q_u 2.0 (N/mm ²) 以上 (設計基準値の2倍)	JIS A 1216-2009
土の透水試験	透水係数 k 2.0×10^{-6} (cm/s) 以下 (設計基準値の5倍)	JIS A 1218-2009
目視	-	-

値の5倍に設定した。目視については、供試体内部の繊維について走査電子顕微鏡 (SEM) を用いて性状を確認した。

(3) 試験結果

標準養生、土中養生の一軸圧縮試験の結果を図一4 に示す。

全体的に土中養生に比べ、標準養生の方が一軸圧縮強さが高い値となった。各配合とも養生条件により発現強度の違いはあるものの、基準強度を満足し、経年的な強度低下も生じていなかった。特に、土中養生の供試体では、半年後、1年後および2年後で強度差が少なく経年的な強度低下が生じていなかった。このことから、PSを添加することによるソイルセメントの経年的な強度低下は生じないことが確認できた。なお、供試体の断面にフェノールフタリン水溶液を噴霧し、中性化を測定したが、いずれの供試体も紫色となり、2年程度の期間ではアルカリ性が保持されていることが分かった (図一5)。

標準養生、土中養生の透水試験結果を図一6 に示す。図中には1年後と2年後の結果を示している。

PSを添加したソイルセメントは、前述した通り微細空気を含むため、これが透水係数に影響する可能性も考えられたが、PSを含まない試験ケース PS0 と比較しても透水係数は低い結果となった。このことから、ソイルセメントに含まれる微細空気は独立気泡で、透水係数に影響を与えないことが確認された。透水係数は、土中養生で1年後よりも2年後の方が低い結果となった。標準養生では、2年後よりも1年後の方が低い結果となったが、

透水係数は、いずれの試料も基準値以下となった。透水係数についても、PS を添加したソイルセメントは性能を保持していた。

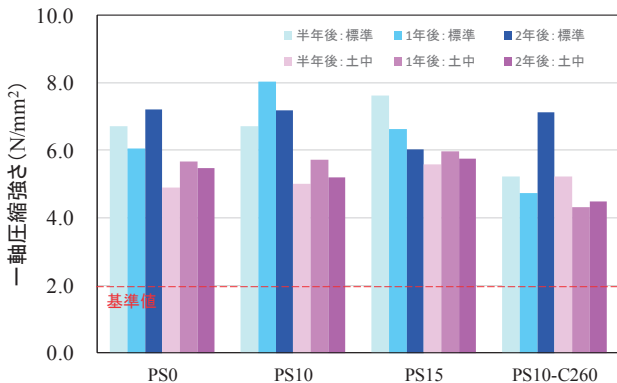


図-4 各配合における一軸圧縮試験の結果



図-5 中性化測定結果 (PS10: 土中養生)

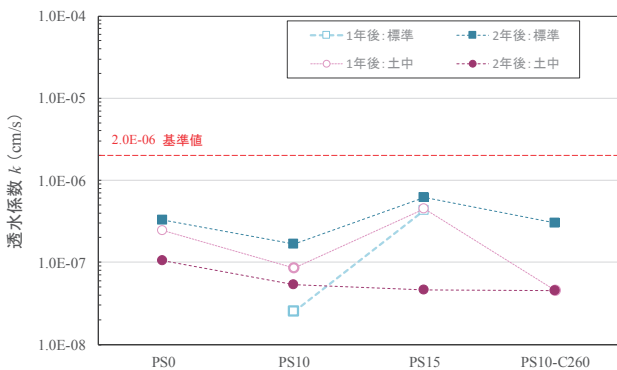


図-6 各配合における透水試験の結果

試験ケース PS15 の養生期間 2 年後の土中養生供試体を SEM で撮影した画像を写真-3 に示す。写真では、PS がソイルセメントとしっかり混合されている状態が確認できる。さらに、PS 繊維は腐敗などの影響を受けておらず、健全な状態を確認できた。

以上の結果から、PS をソイルセメントに添加した場合でも、強度や透水性といったソイルセメントに必要な物理的性能は長期的に保持されていることが確認された。

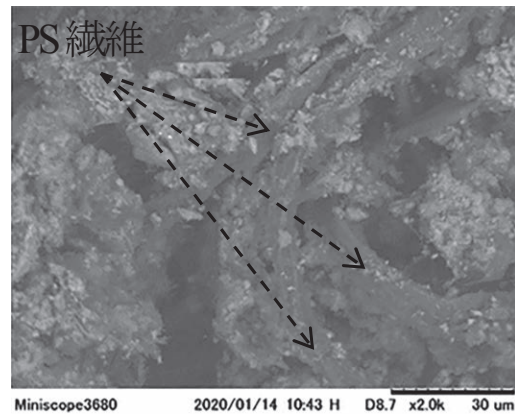


写真-3 2 年後の土中養生供試体 (PS15) の SEM 写真 (2000 倍)

§ 3. PS 灰の地盤改良材としての適用性の検討

PS 灰は製紙過程で填料として炭酸カルシウムが添加されるため、CaO 含有率が約 50% と高い。この特徴を利用して、地盤改良用固化材として使用されている生石灰 (CaO) の代替材料として利用することができれば産業廃棄物を有効活用でき、生石灰より経済性に優れた固化材となる可能性がある。しかし、PS 灰からは、土壤環境基準を超えるふっ素の溶出量が確認される場合がある。この対策としてエトリンタイトの生成による PS 灰中のふっ素の不溶化³⁾ と PS 灰による地盤改良効果を要素試験により検討した。

3-1 PS 灰に基本物性

本研究で使用する PS 灰の外観を写真-4、基本物性を表-5 に示す。今回使用する PS 灰は、灰色を呈し、生石灰 (CaO) が 51.6% と高い含有率を示している。PS 灰の環境安全性の評価を行うために環境庁告示第 46 号法による重金属の溶出試験を実施した。その結果、ふっ素のみ溶出が土壤環境基準値を超える結果となった。



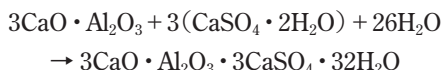
写真-4 PS 灰の外観

表-5 PS 灰の代表的な基本物性

項目	物性値	
色	灰色	
土粒子密度 (g/cm ³)	2.770	
土壌溶出試験結果 (mg/L)	ふっ素	4.2
主要化学組成 (%)	CaO	51.6
	SiO ₂	23.4
	Al ₂ O ₃	3.25

3-2 エトリンガイトによるふっ素の不溶化の検討

本研究では、既往研究³⁾をもとにエトリンガイト生成によるふっ素の不溶化を検討した。エトリンガイトは $[Ca_2Al_2(OH)_{12} \cdot H_2O]^{6+}$ に示す円柱状の分子構造を持ち、カラムの間にはチャンネルと呼ばれる隙間が存在し、そこに硫酸イオンが取り込まれている構造を有している。既往研究では、図-7のように、この硫酸イオンがフッ化物イオンとイオン交換して取り込まれることで固定され、不溶化されると考えられている。エトリンガイトは以下の反応式で示されるセメント水和物の一つであり、



エトリンガイトを生成するためには、セメントが水和する際、セメント中のアルミネート相 ($3CaO \cdot Al_2O_3$) と石膏 ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) との反応で水和初期に針状結晶として析出する。本研究で使用する PS 灰は表-5 に示すように、アルミネート相の化学成分を保有していることから、石膏を添加することで、エトリンガイトの生成させた。

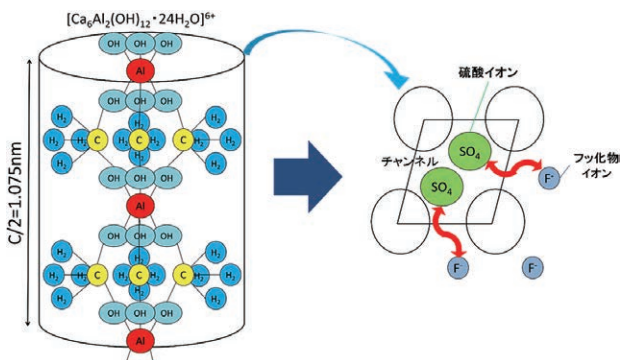


図-7 エトリンガイトのふっ素不溶化の仕組み³⁾

(1) 試験条件

不溶化確認試験の条件は、PS 灰に半水石膏 (以下、石膏) を添加した改良材と蒸留水を質量比 1:1 で混練した供試体を作製した。試験に使用した配合を表-6 に示す。作製した供試体は室温 20°C、相対湿度 90% 以上で封緘養生したものを使用した。配合条件は、100 g の PS 灰に対して 60 g を基準として 7 ケースを設定した。

表-6 不溶化試験に用いた配合

試験ケース	配合量 (g)		
	PS 灰	石膏	水
S0	100	-	100
S1		1	101
S2		2	102
S5		5	105
S10		10	110
S15		15	115
S30		30	130
S60	60	160	

(2) 確認試験

ふっ素の不溶化の試験項目を表-7 に示す。

XRD 回折と SEM では実際にエトリンガイトが生成されていることを確認するために行った。ふっ素の不溶化には、エトリンガイトのイオン交換と PS 灰の固結能力にそれぞれ影響を及ぼすと考え、供試体の一軸圧縮試験を行った。ふっ素の溶出試験は環境 46 号法に準じて行った。

表-7 不溶化の確認試験項目

試験項目	確認内容	養生期間
XRD 回折	エトリンガイト生成を確認	7 日
SEM による目視	エトリンガイト生成を確認	7 日
土の一軸圧縮試験	供試体の一軸圧縮強さを確認	3 日
土壌溶出試験	ふっ素の溶出量を確認	3 日

(3) 試験結果

SEM の撮影写真を写真-5 に示す。写真では、エトリンガイトの特徴である針状結晶が確認された。また、試験ケース S0, S1 以外の配合で針状結晶が確認でき、エトリンガイトが生成されたことを確認した。

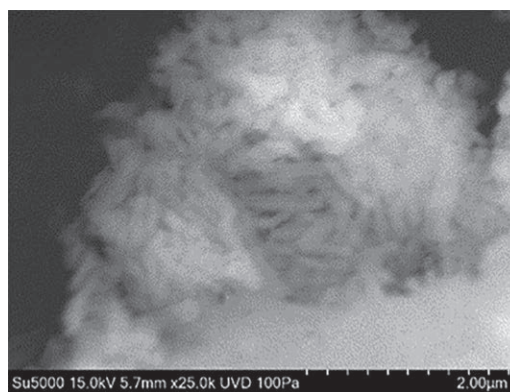


写真-5 S60 の SEM 写真 (2500 倍)

各配合における XRD 回折結果を図-8 に示す。S0, S1 は $2\theta=9.1^\circ$ 付近にエトリンガイトのピークが確認できなかった。S2 から徐々にピークを示すようになり、S5~S60 では $2\theta=9.1^\circ$ 付近にピークが確認でき、エトリンガイトの生成を確認できた。試験ケースの中で、S60 のピーク強度が最大となった。

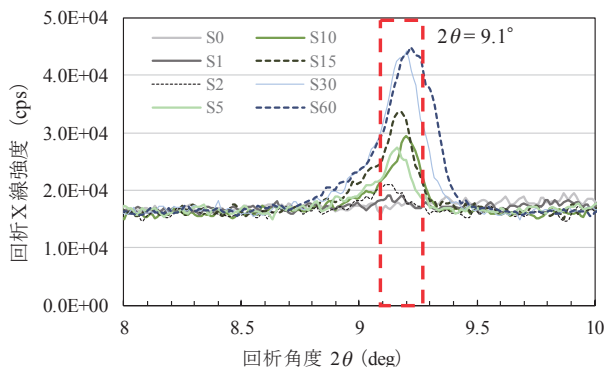


図-8 各配合における XRD 回折の結果

不溶化試験用の供試体を用いた一軸圧縮試験結果を図-9に示す。石膏量の増加に伴い一軸圧縮強さは増加し、S10を境に減少した。S30, S60のように大きく強度低下が生じている原因として、エトリングサイトはコンクリート工学の分野では膨張材として利用されており、拘束された環境では組織が緻密化され強度を高められるが、開放状態では強度低下が生じることが知られており⁴⁾、本試験条件では強度低下が生じたものと考えられる。

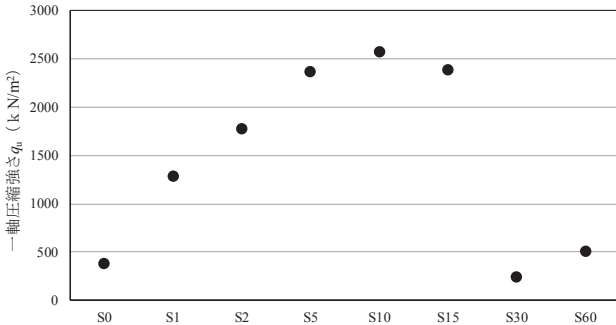


図-9 各配合における一軸圧縮試験の結果 (σ_u)

溶出試験結果を図-10に示す。本試験では、S15が最もふっ素の溶出低減効果が高く、土壤環境基準0.8 mg/L以下となった。

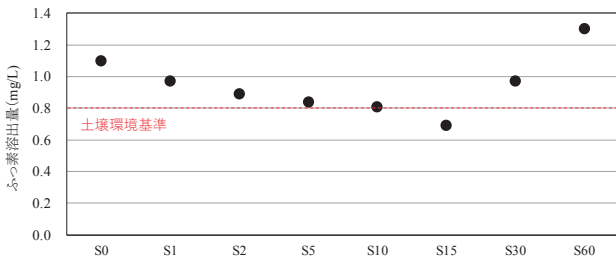


図-10 ふっ素の溶出試験結果 (養生期間3日)

3-3 地盤改良材としての改良効果の検討

PS 灰, 石膏を用いた改良材による地盤改良効果の確認を行った。試験は、改良対象土として粘性土を想定した模擬土に対して改良材を混合・攪拌した供試体を使用した強度試験を行った。

(1) 試験条件

本研究では、試験ケース S10 (PS 灰 : 石膏 = 100 : 10 (質量比)) を基準と地盤改良材の配合を決定した。表-8に地盤改良材の配合を示す。また、模擬土は、珪砂5号, シルトおよび粘土を重量比 4 : 4 : 2 で混合したものをを使用した。模擬土の物性と実験時の含水比を表-9に

表-8 地盤改良材の配合 (改良土 1 m³あたり)

ケース	PS 灰 (kg)	石膏 (kg)	養生期間
C0	100	-	3 時間, 6 時間, 1 日, 3 日, 7 日, 28 日, 91 日
C1	45.45	4.55	3 時間, 7 日, 28 日
C2	90.90	9.10	3 時間, 6 時間, 1 日, 3 日, 7 日, 28 日
C3	136.35	13.65	3 時間, 7 日, 28 日

表-9 模擬土の物性値

試験項目	模擬土
土粒子密度 ρ _s (g/cm ³)	2.520
湿潤密度 ρ _t (g/cm ³)	1.730
細粒分含有率 F _c (%)	60
液性限界 w _L (%)	31.7
塑性限界 w _P (%)	24.4
塑性指数 I _p	7.3
実験含水比 w _i (%)	30
コーン指数 q _c (kN/m ²)	0

示す。

(2) 試験方法

改良効果の試験方法を表-10に示す。試験に使用する供試体は、表-8の配合を模擬土へ添加・混合した後、円柱供試体 (φ50 mm × 100 mm) を作製し、一軸圧縮試験を行った。材齢は、試験ケースごとに表-10に示すように、3 時間~91 日内で強度確認を行った。

表-10 不溶化の確認試験項目

試験項目	目標規格値	養生期間
土の一軸圧縮試験	コーン指数 q _c 400 (kN/m ²) 以上 (第三種改良土)	3 時間, 6 時間, 1 日, 3 日, 7 日, 28 日, 91 日
土壌溶出試験	0.8 (mg/L) 以下	7 日, 28 日, 91 日

本試験では、改良効果の目標値として、撒き出し転圧など施工が可能な第三種改良土⁵⁾ (基準: コーン指数 q_c = 400 kN/m² 以上) に設定した。今回は、強度確認として一軸圧縮試験のみを行ったことから、一軸圧縮強さ q_u とコーン指数 q_c の関係式⁶⁾

$$q_c = 5 \times q_u \quad (1)$$

からコーン指数を算出した。そのため、本稿では換算コーン指数として「q_c^{*}」と表記する。また、地盤改良時のふっ素の溶出についても確認を行った。溶出については、3 か月までの不溶出効果を確認した。

(3) 試験結果

模擬土への改良材添加量 100 kg/m³ となる試験ケース C0 と C2 のコーン指数の結果を図-11に示す。

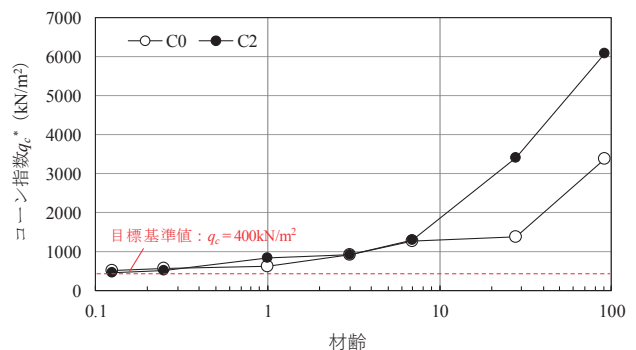


図-11 各配合におけるコーン指数 (1)

両ケースとも改良後3時間で、目標コーン指数 $q_c = 400 \text{ kN/m}^2$ を満足した。材齢7日までは、いずれのケースとも同等の値を示したが、それ以降は石膏を添加したC2の方が強度が高く、材齢91日では約1.8倍も高い値を示した。これは、石膏を添加したことによるエトリンガイトの生成が強度発現に寄与したと考えられる。

添加量を 50 kg/m^3 、 100 kg/m^3 および 150 kg/m^3 としたC1、C2 および C3 のコーン指数の結果を図-12に示す。C1 (添加量 50 kg/m^3) は、目標コーン指数に到達するのみ3日を要した。C3 (添加量 150 kg/m^3) は、材齢3時間で $q_c = 1,000 \text{ kN/m}^2$ 以上を達成しており、C1より約2倍ほど高い強度を示した。

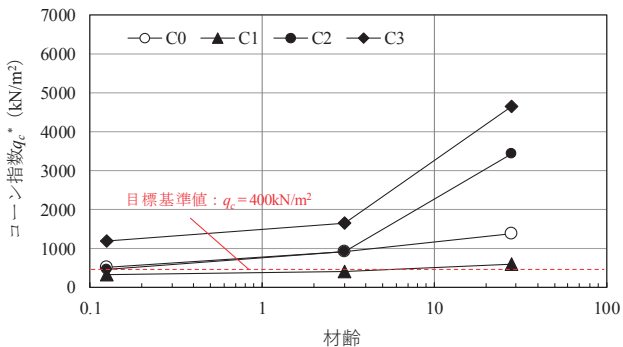


図-12 各配合におけるコーン指数 (2)

C0とC2の改良土のふっ素溶出試験結果を図-13に示す。C0は、材齢28日および91日において土壤環境基準値を超過した。C2は、材齢91日まで基準値を下回っており、長期的にふっ素の不溶化ができることを確認した。

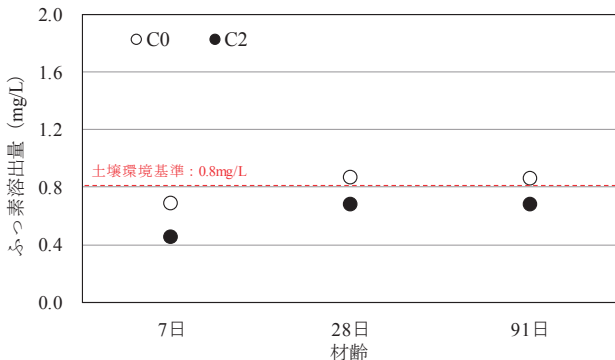


図-13 改良土のふっ素溶出試験の結果

§4. まとめ

4-1 PSの混和材としての適用性の検討

PSについて本研究で得られた知見を以下に述べる。

- ① ソイルセメントにPSを添加することで、ソイルセメントのW/Cは低減し、フレッシュ性状において流動性および材料分離抵抗性は向上する。
- ② PSを添加したソイルセメントでも長期的(2年間)な強度特性や透水性など性能低下は認められなかつ

た。

以上の結果により、PSはソイルセメント地中連続壁の混和材として適用することで、ソイルセメントのフレッシュ性状を向上させ、長期的にも性能を保持できる材料であることが確認された。

4-2 PS灰の地盤改良材としての適用性の検討

PS灰について本研究で得られた知見を以下に述べる。

- ① ふっ素の不溶化試験により、PS灰に石膏15%添加した場合、最も高い溶出低減効果が確認された。
- ② 改良材のみの一軸圧縮試験結果では、石膏10%を添加した場合、最も高い強度となり、改良材としての石膏の添加量は、10~15%程度が最適であった。
- ③ 地盤改良試験では、改良材 100 kg/m^3 添加の場合、PS灰単体とPS灰+石膏の改良材ともに材齢3日で目標コーン指数 $q_c = 400 \text{ kN/m}^2$ を満足した。
- ④ 改良材 100 kg/m^3 添加の場合、PS灰単体よりもPS灰+石膏の改良材の方が材齢91日では強度が高く、約1.8倍となった。
- ⑤ 改良地盤に対して、PS灰単体の改良材は土壤環境基準値を超過したが、PS灰+石膏の改良材は材齢91日でも土壤環境基準値を下回り、長期的にふっ素の不溶化が可能である。

以上の結果より、PS灰は生石灰の代替材料として環境安全性を担保した地盤改良材となる可能性を確認した。

今後も、PS、PS灰ともに現場適用に向けさらなる検討を進めていく予定である。

謝辞. 本研究開発にあたり、ご指導いただいた公立大学法人宮城大学北辻教授および葛西李菜氏、阿部友里恵氏にご協力いただいた。ここに記して関係各位の方々に深く感謝します。

参考文献

- 1) 地盤工学会：地盤工学・実務シリーズ20 地中連続壁工法，2014。
- 2) 気泡工法研究会：AWARD-Ccw工法 技術・積算マニュアル(案)，2013。
- 3) 本條貴之ら：焼却灰のセメント固化処理における二水石膏によるふっ素の不溶化効果，第29回廃棄物資源循環学会研究発表会，pp. 217-218，2018。
- 4) 太平洋セメント：CEM'Z 質問箱第18回膨張材について，技術情報誌CEM'S，pp. 16-19，2007。
- 5) セメント協会：セメント系固化材による地盤改良マニュアル第4版，pp. 255，2012。
- 6) 地盤工学会：地盤調査の方法と解説，pp. 337-343，2013。